第 37 卷第 4 期 生 态 学 报 Vol.37, No.4
2017 年 2 月 ACTA ECOLOGICA SINICA Feb., 2017

DOI: 10.5846/stxb201605200976
朱锋,李萌,薛生国,邹奇,吴昊,王琼丽.自然风化过程对赤泥团聚体有机碳组分的影响.生态学报,2017,37(4):1174-1183.
Zhu F, Li M, Xue S G, Zou Q, Wu H, Wang Q L. Effects of natural weathering processes on the distribution characteristics of organic carbon and its composition in bauxite residue aggregates. Acta Ecologica Sinica, 2017, 37(4):1174-1183.

自然风化过程对赤泥团聚体有机碳组分的影响

朱 锋[1,2],李 萌[1],薛生国[1,2,*],邹 奇[1],吴 昊[1],王琼丽[1]
1 中南大学 冶金与环境学院,长沙 410083
2 中南大学 国家重金属污染防治工程技术研究中心,长沙 410083

摘要:以华中地区某氧化铝企业赤泥堆场为研究对象,采集不同时间赤泥堆场(1a,10a,20a)0—20 cm 样品,采用物理分组方法,研究自然风化过程对赤泥团聚体有机碳组分的影响。结果发现,赤泥轻组有机碳分配比例随堆存时间的延长呈上升趋势。重组有机碳约占赤泥总有机碳的 97.24%—99.11%,以粗颗粒有机碳和矿物结合态颗粒有机碳为主。3 种堆存时间(1a,10a,20a)赤泥团聚体颗粒有机碳含量变化范围分别为 1.21—1.85、2.62—2.95、3.52—4.15 g/kg。颗粒有机碳含量在 2—1 mm 粒级赤泥团聚体中最高,随赤泥粒级减小而降低,其中矿物结合态颗粒有机碳分配比例最高,游离态颗粒有机碳分配比例最低。这表明自然风化过程增加了赤泥有机碳组分含量,提高了赤泥中有机碳库的稳定性。

关键词:赤泥;自然风化过程;轻组有机碳;重组有机碳;颗粒有机碳;土壤化

Effects of natural weathering processes on the distribution characteristics of organic carbon and its composition in bauxite residue aggregates

ZHU Feng[1,2], LI Meng[1], XUE Shengguo[1,2,*], ZOU Qi[1], WU Hao[1], WANG Qiongli[1]
1 *School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha* 410083, *China*
2 *Chinese National Engineering Research Center for Control and Treatment of Heavy Metal Pollution, Central South University, Changsha* 410083, *China*

Abstract: Revegetation is regarded as a promising approach for large-scale remediation of bauxite residue in disposal areas. Formation of an aggregate structure and the dynamic processes of the organic pool are essential factors for achieving revegetation due to the high alkalinity, salinity and poor physical structure of the residues. The physical fractionation of organic carbon may identify specific organic carbon pools that are responsible for carbon management and control. Physical density fractionation facilitates the separation of soil organic carbon fractions and their associated mineral particles from different locations. Spontaneous vegetation encroachment upon bauxite residue at a disposal area in Central China, over a 20-year period, has revealed that natural soil-forming processes may convert the residues to a soil-like medium. Residue samples from three different stacking ages (1 year, 10 years and 20 years) were collected in order to determine the effects of natural soil-forming processes on aggregate formation and organic carbon fractions. The contents and distribution ratios of light fraction organic carbon (LFOC), heavy fraction organic carbon (HFOC), particulate organic carbon (POC) and POC intra-residue aggregates were determined in this study. The results indicated that the content of organic carbon fractions in bauxite residue increased significantly under natural soil-forming processes. The proportion of LFOC of the total organic carbon was 0.36%—2.06%. With increasing stacking age, the distribution ratio of LFOC increased. Most organic carbon (97.24%—99.11%) was held in the HFOC, which indicated that organic carbon dynamics in the residues were controlled

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(41371475);国家公益性(环保)行业科研专项资助项目(201509048)
收稿日期:2016-05-20; **修订日期**:2016-08-29

* 通讯作者 Corresponding author.E-mail: sgxue70@hotmail.com;sgxue@csu.edu.cn

by the behavior of this fraction. In the HFOC, coarse POC and mineral-combined organic carbon predominated, whereas the distribution ratio of fine POC was relatively small. POC content was highest in 2—1 mm residue aggregates and lowest was in the 0.25—0.05 mm residue aggregate ranges in the three different stacking ages 1.21—1.85 g/kg (1 year), 2.62—2.95 g/kg (10 years), and 3.52—4.15 g/kg (20 years). Mean weight diameter was positively correlated with total organic carbon, LFOC, HFOC, and POC ($r=0.908^{**}$, 0.908^{**}, 0.889^{**}, 0.793^{**} respectively; $P < 0.01$). The content of free POC, occluded POC, and mineral-combined POC (Mineral: Mineral $_{>0.05\ mm}$ and Mineral $_{<0.05\ mm}$) decreased with decrease in aggregate sizes. The order in a diminishing sequence for the distribution ratio of POC intra-residue aggregate size was 2—1 mm, 1—0.25 mm, <0.05 mm, and 0.25—0.05 mm. Among these, mineral-combined POC was the major fraction, and the proportion of free POC was the lowest. Natural soil-forming processes increased total organic carbon and fraction contents, and further enhanced the stability of organic carbon in bauxite residues, which was beneficial for organic carbon sequestration. The findings of this study may provide a theoretical basis for understanding carbon sequestration and contribute to improving the physical structure of bauxite residue.

Key Words: bauxite residue; natural weathering processes; light fraction organic carbon; heavy fraction organic carbon; particulate organic carbon; soil formation

赤泥是氧化铝工业生产过程中产生的高碱性固体废弃物,生产 1.0t 氧化铝约产生 1.0—2.0t 赤泥,全球氧化铝企业每年赤泥排放量约为 1.2 亿 t[1]。如何大规模处置赤泥成为制约国内外氧化铝企业可持续发展亟待解决的问题。赤泥资源化利用主要包括建筑材料的制备,有价金属的回收和环境材料的应用[2]。由于其较高的盐碱性,赤泥的利用率不到 10%,大量赤泥以干法堆存的方式直接排放到赤泥堆场[3]。截止 2015 年,全球赤泥堆存量已超过 34 亿 t[4]。赤泥堆存不仅占用大量土地,而且对赤泥堆场及其周边环境产生严重的大气和地表水污染[5]。赤泥土壤化是实现赤泥规模化、生态化处置最具前景、且行之有效的方法[6]。赤泥碱性强,盐分含量高,物理结构差,严重限制植物生长[7]。Courtney 和 Harrington[8] 发现石膏和有机堆肥的添加能够改良赤泥的理化性质,提高赤泥肥力。Jones 等[9] 发现向赤泥添加有机质和粗颗粒材料改善赤泥的物理性状,有利于赤泥堆场的植被重建。但改良剂的添加成本高昂,极易带来二次污染,且难以形成长期稳定的植被[10]。自然风化过程虽然周期较长,但形成植被较为稳定,无二次污染[11-12]。Santini 和 Fey[13] 通过对圭亚那某堆存超过 30a 的赤泥堆场开展野外生态调查,发现无需添加外源物质,自然风化过程也能够改良赤泥堆场,实现乡土植物的自然演替。Zhu 等[14] 发现华中某氧化铝企业赤泥堆场也出现了草本植物的自然定植现象。

赤泥土壤化是通过物理方法、化学方法和生物方法将赤泥转变为一种类似土壤的生长基质,使其具备植被生长的基本条件[4,15]。Courtney 等[16] 探究赤泥基质改良过程中的土壤发生现象,认为容重、孔隙度、团聚体稳定性等土壤物理学指标可用于量化赤泥成土过程。Zhu 等[14] 研究指出,自然风化过程中赤泥有机碳含量逐渐增加,与团聚稳定性呈正相关关系。目前,对于赤泥碳库的动态过程和稳定机制的研究相对较少[17]。

土壤有机碳是土壤质量和肥力的重要指标[18]。由于土壤有机碳库是由不同周转周期的有机碳组分构成,在短时间内对于土壤质量的变化并不敏感。通过密度分组,可以将土壤有机碳分为轻组有机碳和重组有机碳,利用粒径分组可以分离出土壤有机碳中的颗粒有机碳(53—2000 μm)。土壤轻组有机碳和颗粒有机碳代表土壤有机碳中的非保护有机碳组分,作为土壤碳库变化的敏感指标,可用于探究土壤碳库的动态变化特征[19]。依据在土壤母质上的不同位置,土壤颗粒有机碳可以分为游离态颗粒有机碳、闭蓄态颗粒有机碳和矿物结合颗粒有机碳[20]。有机碳的物理分组几乎不破坏有机碳结构,分离的有机碳组分能够有效的反映有机碳的结构和功能,尤其是有机碳库的周转特征[21]。因此,采用物理分组方法分离土壤有机碳不同组分,对研究土壤有机碳动态变化和固碳机制具有重要意义。已有研究表明,自然风化过程中有机碳含量的变化,对于赤泥物理结构和团聚体稳定性具有重要作用[7]。本研究以自然风化过程中不同堆存时间赤泥为研究对象,应用物理密度分组方法,探究自然风化过程对赤泥团聚体有机碳组分分布的影响,为赤泥团聚结构的形成和

有机碳组分的固定提供理论依据。

1 研究区域概况

研究区位于华中某氧化铝企业赤泥堆场(113°25′ E, 35°24′ N),该区域属暖温带大陆性季风气候,春夏秋冬四季分明。年平均温度 14 ℃,年平均降水量 560 mm。全年分干、湿两季,降水多出现在 6—8 月,1 月降水量最少。氧化铝生产过程中排放的赤泥由高架管道运输到赤泥堆场。

选取 3 种不同堆存时间(1a,10a 和 20a)赤泥为研究对象,其中堆存时间为 1a 和 10a 赤泥堆场上均无植物生长,堆存时间为 20a 赤泥堆场上有少量植物生长,包括狗牙根(*Cynodon dactylon*)和龙葵(*Solanum nigrum*)等。

2 研究方法

2.1 样品采集

2014 年 8—9 月对赤泥库区进行系统调查,选取堆存 1a 赤泥(A),堆存 10a 赤泥(B)和堆存 20a 赤泥(C)3 块区域进行样品采集。每块区域选取 5 个点位进行采集,深度 0—20 cm。每个点位随机选取 3 个重复点采样,将 3 个重复点位的样品混合均匀,采用四分法取 1.5 kg 左右赤泥样品作为该点位表层赤泥样品,装入样品袋中,并带回实验室。各赤泥样品经自然风干后,去除石砾及植物根系,过 2 mm 筛备用。

2.2 赤泥轻组有机碳含量的测定

赤泥轻组有机碳的分离采用 Roscoe 和 Buurman 的方法[22]。通过 NaI 重液(密度为 1.8 g/cm^3)分离得到赤泥轻组组分和重组组分。两种组分有机碳含量采用碳氮元素分析仪 (VARIO MAX C/N,德国) 测定(干烧法),并计算两种组分有机碳含量及分配比例。

2.3 赤泥重组有机碳组分含量的测定

赤泥重组有机碳的分散采用耿瑞霖等的分散方法[23]。通过六偏磷酸钠(质量分数为 0.5%)和超声分散,得到团聚体内粗颗粒、细颗粒和矿物结合态颗粒,测定各颗粒组分的有机碳含量和分配比例。

2.4 赤泥颗粒有机碳含量的测定

赤泥颗粒态有机碳(POC)按照 Cambardella 和 Elliott 的方法[24]。通过六偏磷酸钠和重液(密度为 1.8 g/cm^3)分离赤泥样品得到颗粒有机碳,测定其含量,并计算颗粒有机碳分配比例。

2.5 赤泥团聚体内颗粒有机碳的测定

赤泥团聚体内颗粒有机碳的分离采用 Golchin 等的方法[25]。分离得到密度小于 1.6 g/cm^{3}的游离颗粒有机碳($fPOM_{<1.6}$)、密度小于 1.6 g/cm^{3}闭蓄态颗粒有机碳($oPOM_{<1.6}$)、密度为 1.6—2.0 g/cm^{3}的闭蓄态颗粒有机碳($oPOM_{1.6—2.0}$)、矿物结合有机碳($Mineral_{>0.05\ mm}$)和矿物结合有机碳($Mineral_{<0.05\ mm}$)。测定赤泥团聚体内各颗粒有机碳含量,并计算其分配比例。

2.6 数据处理与分析

数据处理与分析采用 Microsoft Excel 2003 和 SPSS 13.0。不同处理差异显著性用 One-way ANOVA(单因素方差分析)检验,多重比较采用 Duncan 法。双变量的相关系数为双变量相关性分析中的 Pearson 系数。相关图表在 Origin 8.0 中完成。

3 结果与分析

3.1 赤泥团聚体轻组有机碳分布

赤泥自然风化过程中赤泥团聚体轻组有机碳(LFOC)含量变化见表 1。3 种堆存时间(1a,10a 和 20a)赤泥团聚体轻组有机碳含量变化范围分别为 0.028—0.039、0.029—0.065、0.056—0.241 g/kg。赤泥 1—0.25 mm 团聚体 LFOC 含量最高,A、B 区域赤泥 0.25—0.05 mm 团聚体 LFOC 含量最低,C 区域赤泥 2—1 mm 团聚体

LFOC 含量最低。自然风化过程中各粒级团聚体 LFOC 含量大体上达到差异显著水平($P<0.05$),其中赤泥 2—1 mm、0.25—0.05 mm 团聚体中 A 组和 B 组赤泥团聚体 LFOC 含量差异呈现不显著水平($P>0.05$)。各粒径赤泥团聚体 LFOC 含量均表现为 A<B<C,表明随着堆存时间的增加,赤泥轻组有机碳含量呈上升趋势。

表 1　自然风化过程中赤泥团聚体轻组有机碳(LFOC)含量

Table 1　The LFOC content of the residue aggregates in natural weathering processes

团聚体组成/mm Aggregate size	轻组有机碳含量 LFOC content/(g/kg)		
	A	B	C
2—1	0.032±0.01a	0.035±0.01a	0.086±0.01b
1—0.25	0.039±0.01a	0.066±0.01b	0.241±0.01c
0.25—0.05	0.029±0.01a	0.029±0.01a	0.184±0.01b
<0.05	0.034±0.01a	0.051±0.01b	0.175±0.01c

不同小写字母表示显著差异($P<0.05$)

表 2　自然风化过程中赤泥团聚体轻组有机碳(LFOC)分配比例

Table 2　The LFOC proportion of the residue aggregates in natural weathering processes

团聚体组成/mm Aggregate size	轻组有机碳分配比例 LFOC proportion/%		
	A	B	C
2—1	0.56±0.02b	0.41±0.01a	0.77±0.01c
1—0.25	0.71±0.02a	0.86±0.01b	2.06±0.03c
0.25—0.05	0.52±0.01a	0.36±0.01a	1.49±0.02b
<0.05	0.63±0.02a	0.68±0.01a	1.52±0.02b

不同小写字母表示显著差异($P<0.05$)

自然风化过程中不同粒级赤泥团聚体 LFOC 分配比例范围见表 2.A、B、C 3 块区域 LFOC 分配比例分别为 0.52%—0.71%、0.36%—0.87%、0.77%—2.06%。其中,1—0.25 mm 团聚体 LFOC 分配比例最高,A、B 区域赤泥 0.25—0.05 mm 团聚体 LFOC 分配比例最低,C 区域赤泥 2—1 mm 团聚体 LFOC 分配比例最低。自然风化过程中 B 组和 C 组赤泥团聚体 LFOC 分配比例差异均达到显著水平($P<0.05$),其中 0.25—0.05 mm、<0.05 mm 团聚体中 A 组和 B 组赤泥团聚体 LFOC 分配比例差异呈现不显著水平($P>0.05$)。2—1 mm、0.25—0.05 mm 团聚体 LFOC 分配比例表现为 B<A<C,赤泥 1—0.25 mm、<0.05 mm 团聚体 LFOC 分配比例表现为 A<B<C,表明自然风化过程和自然植被侵蚀能够在一定程度上提高赤泥轻组有机碳分配比例。

3.2　赤泥团聚体重组有机碳分布

赤泥自然风化过程中团聚体重组有机碳(HFOC)含量变化见表 3。不同堆存时间赤泥团聚体 HPOC 含量变化范围分别为 5.36—5.69、7.46—8.49、11.06—12.11 g/kg。A、B 区域赤泥均表现为 2—1 mm 团聚体 HFOC 含量最高,<0.05 mm 团聚体 HFOC 含量最低。C 区域赤泥中 0.25—0.05 mm 团聚体 HFOC 含量最高,2—1 mm 团聚体 HFOC 含量最低。各粒径不同堆存时间 A、B、C 组赤泥团聚体 HFOC 含量均达到差异显著水平($P<0.05$)。各粒径赤泥团聚体 HFOC 含量均表现为 A<B<C。

表 3　自然风化过程中团聚体重组有机碳(HFOC)含量

Table 3　The HFOC content of the residue aggregates in natural weathering processes

团聚体组成/mm Aggregate size	重组有机碳含量 HFOC content/(g/kg)		
	A	B	C
2—1	5.69±0.46a	8.49±1.03b	11.06±1.08c
1—0.25	5.41±0.51a	7.51±0.25b	11.46±1.12c
0.25—0.05	5.45±0.39a	7.95±0.64b	12.11±1.35c
<0.05	5.36±0.35a	7.46±0.57b	11.29±1.29c

不同小写字母表示显著差异($P<0.05$)

赤泥自然风化过程中团聚体重组有机碳(HFOC)分配比例见表 4。不同堆存时间赤泥团聚体 HPOC 分配比例变化范围分别为 99.29%—99.47%、99.13%—99.64%、97.94%—99.23%。不同堆存时间赤泥均表现为 1—0.25 mm 团聚体 HFOC 分配比例最低,A、B 组赤泥 0.25—0.05 mm 团聚体 HFOC 分配比例最高,C 组赤泥 2—1 mm 团聚体 HFOC 分配比例最高。自然风化过程中赤泥团聚体 HFOC 分配比例差异均达到显著水平($P<0.05$)。

表 4 自然风化过程中团聚体重组有机碳(HFOC)分配比例

Table 4 The HFOC proportion of the residue aggregates in natural weathering processes

团聚体组成/mm Aggregate size	重组有机碳分配比例 HFOC proportion/%		
	A	B	C
2—1	99.02±1.67b	99.11±1.59c	98.73±1.62a
1—0.25	98.65±2.01b	98.61±2.41a	97.24±1.34c
0.25—0.05	98.83±1.22b	99.05±2.16c	98.05±2.51a
<0.05	98.76±2.57b	98.84±2.33a	98.03±2.48c

不同小写字母表示显著差异($P<0.05$)

赤泥团聚体有机碳以重组有机碳为主,将 2—0.25 mm 团聚体重组经过六偏磷酸钠分散为 3 种颗粒:团聚体内粗颗粒,团聚体内细颗粒,和矿物结合态颗粒。各颗粒有机碳含量见图 1。2—1 mm 和 1—0.25 mm 赤泥团聚体中主要以粗颗粒和矿物结合态颗粒为主,细颗粒有机碳含量最低。随着堆存时间增加,粗颗粒有机碳含量增加最为显著,而细颗粒和矿物结合态颗粒有机碳含量变化并不明显。赤泥大团聚体重组不同颗粒有机碳中,细颗粒有机碳分配比例最低,矿物结合态颗粒有机碳分配比例次之,粗颗粒有机碳分配比例最高。随着堆存时间的增加,赤泥大团聚体重组有机碳中细颗粒有机碳分配比例逐渐降低。

3.3 赤泥颗粒有机碳分布

赤泥自然风化过程中团聚体颗粒有机碳(POC)含量变化见表 5。不同堆存时间赤泥团聚体 POC 含量变化范围分别为 1.21—1.85、2.62—2.95、3.52—4.15 g/kg。赤泥颗粒有机碳含量在 2—1 mm 团聚体中最高,在 0.25—0.05 mm 团聚体中最少。各粒径不同堆存时间 A、B、C 组赤泥团聚体 POC 含量均达到差异显著水平($P<0.05$)。各粒径赤泥团聚体 POC 含量均表现为 A<B<C。

表 5 自然风化过程中团聚体颗粒有机碳(POC)含量

Table 5 The POC content of the residue aggregates in natural weathering processes

团聚体组成/mm Aggregate size	颗粒有机碳含量 POC content/(g/kg)		
	A	B	C
2—1	1.85±0.25a	2.95±0.13b	4.15±0.42c
1—0.25	1.63±0.16a	2.71±0.25b	3.81±0.36c
0.25—0.05	1.21±0.12a	2.62±0.21b	3.52±0.32c
<0.05	1.57±0.18a	2.83±0.16b	3.85±0.24c

不同小写字母表示显著差异($P<0.05$)

赤泥自然风化过程中团聚体颗有机碳(POC)分配比例见表 6。不同堆存时间赤泥团聚体 POC 分配比例变化范围分别为 21.24—28.65%、20.46—27.28%、25.64—29.16%。不同堆存时间赤泥颗粒有机碳在 2—1 mm 团聚体中分配比例最高,<0.05 mm 团聚体中次之,在 0.25—0.05 mm 团聚体中分配比例最低。

3.4 赤泥团聚体内颗粒有机碳分布

本文对 2—1 mm,1—0.25 mm,0.25—0.05 mm 和<0.05 mm 赤泥团聚体内颗粒有机碳的物理组分进行相关分析(图 2)。自然风化过程中赤泥团聚体内颗粒有机碳含量均呈增加趋势。赤泥各粒级团聚体内颗粒有机碳含量由高到低依次为 2—1 mm,1—0.25 mm,<0.05 mm,0.25—0.05 mm。赤泥团聚体内各颗粒有机碳中,矿物结合有机碳($Mineral_{<0.05mm}$)含量最高,其后依次为闭蓄态颗粒有机碳($oPOM_{1.6—2.0}$),游离颗粒有机碳

($fPOM_{<1.6}$),矿物结合有机碳($Mineral_{>0.05\ mm}$),闭蓄态颗粒有机碳($oPOM_{<1.6}$)含量最低。

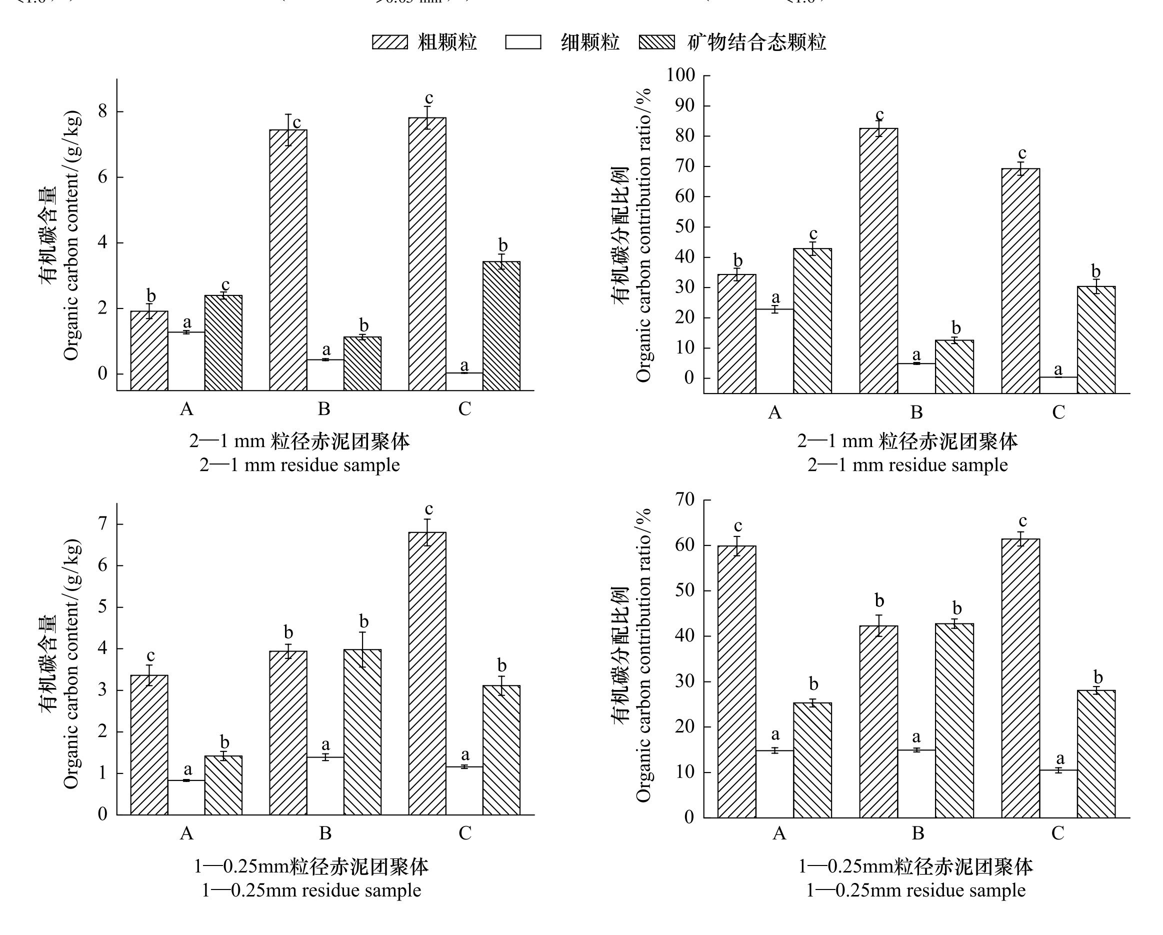


图 1　赤泥大团聚体重组不同颗粒有机碳含量及分配比例

Fig.1　The content and proportion of organic carbon in the scattered aggregate of the residue aggregate

表 6　自然风化过程中团聚体颗粒有机碳(POC)分配比例

Table 6　The POC proportion of the residue aggregates in natural weathering processes

团聚体组成/mm Aggregate size	颗粒有机碳分配比例 POC proportion/%		
	A	B	C
2—1	28.65±1.32b	27.28±1.35a	29.16±1.08c
1—0.25	25.78±1.08b	23.45±1.64a	26.48±1.46c
0.25—0.05	21.24±0.64b	20.46±1.21a	25.64±1.22c
<0.05	28.46±1.48c	26.72±1.43a	28.12±0.98b

不同小写字母表示显著差异($P<0.05$)

对于>0.05 mm 各粒级赤泥团聚体,矿物结合有机碳($Mineral_{>0.05\ mm}$)分配比例最高,达到 40%—50%。对于<0.05 mm 粒级团聚体,矿物结合有机碳($Mineral_{<0.05\ mm}$)分配比例最高,达到 40%—45%。上述结果表明,矿物结合有机碳是赤泥团聚体内最主要的颗粒有机碳。

4　讨论

4.1　自然风化过程对赤泥团聚体有机碳物理组分的影响

土壤团聚体轻组有机碳是由处于不同分解阶段的植物残体、真菌菌丝、微生物残骸以及一些吸附在有机碳碎片上的矿物颗粒组成,其化学成分多为碳水化合物、蛋白、多酚和烷基化合物等,对于土壤结构的形成和稳定,尤其是大团聚体(>0.25 mm)的稳定具有重要的作用,能够表征土壤物质循环[26]。不同分解阶段的地

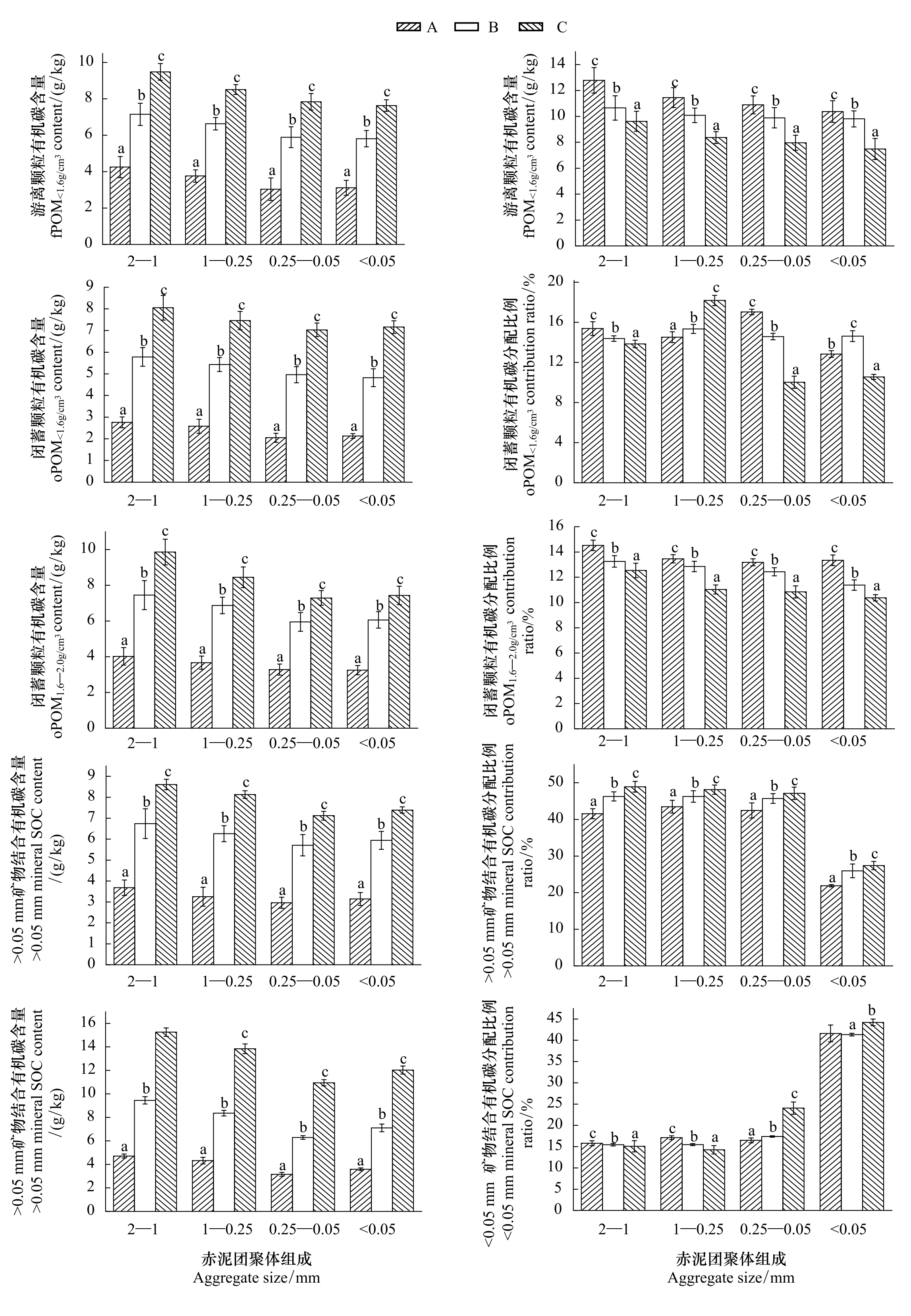


图 2 赤泥团聚体内颗粒有机碳含量及分配比例

Fig.2 The content and proportion of particle organic carbon in residue aggregate

上凋落物和地下根系是土壤轻组有机碳的主要来源[27]，赤泥堆场上植被极难存活，仅在堆存 20 年的赤泥堆场上发现有少量草本植物入侵。因此，赤泥团聚体中轻组有机碳含量极低，分配比例也较少，有机碳组分以重

组有机碳为主。相比于 A、B 区域,C 区域赤泥团聚体中轻组有机碳含量和分配比例略微增加,主要原因可能是该区域有少量植物生长,其残体和根系对赤泥中轻组有机碳的含量有一定的影响,但影响较小。因此随着堆存时间的增加,赤泥轻组有机碳分配比例整体上变化并不明显。自然堆存过程中,赤泥理化性质逐渐改善,盐碱性降低,微生物群落结构和数量可能得到显著增加,微生物残骸也可能是导致赤泥团聚体轻组有机碳含量和分配比例增加的原因。

土壤重组有机碳是由轻组有机碳经过彻底分解后残留或者新合成的、以芳香族物质为主的有机物,主要存在于有机-无机复合体中,结构较为稳定[28]。因此,重组有机碳对于土壤系统变化的反应较轻组有机碳慢,但它能够更好地反映土壤保持有机碳的能力。自然风化过程中,赤泥总有机碳含量显著增加,而部分有机碳含量的增加来源于微生物的新陈代谢活动以及植物根系和植物残体,因此在有植物生长的区域,重组有机碳分配比例较其他区域略低。同时,赤泥团聚体中重组和轻组有机碳含量之和略低于赤泥总有机碳含量,这可能是由于赤泥团聚体有机碳在进行物理分组过程中,部分有机碳被清洗掉,主要为易溶于盐溶液(NaI)的有机碳,即盐溶性有机碳[29]。对赤泥重组有机碳分散后的各有机碳含量分析结果表明,重组有机碳主要分布在矿物结合态颗粒和粗颗粒中。粗颗粒在形成过程中,需要更多有机碎片的胶结,因此粗颗粒中有机碳含量较高。矿物结合态颗粒与粘粒能够相互作用,而粘粒能够保护有机碳不被分解,因此矿物结合态颗粒具有较高的稳定性,同时粘粒更容易吸附难以被微生物分解的疏水性有机质,促使矿物结合态有机碳更为稳定[30]。

土壤颗粒有机碳含量反映了土壤中非保护有机碳的数量,其分配比例反映了土壤中非保护性有机碳的相对数量。颗粒有机碳比例越高,有机碳中不稳定部分越高。颗粒有机碳受外界条件的影响很敏感,提高土壤颗粒有机碳含量对于提高团聚体稳定性和缓解大气二氧化碳浓度上升至关重要[31]。研究表明,森林(0—30 cm)土壤颗粒有机碳分配比例为 55%—68%[32]。本研究中,赤泥团聚体颗粒有机碳分配比例为 20%—30%,表明赤泥中有机碳不稳定部分较低,赤泥团聚体稳定性较差。随着堆存时间的增加,赤泥团聚体颗粒有机碳分配比例呈现上升趋势,表明赤泥中不稳定性有机碳含量逐渐增加,有利于提高赤泥团聚体稳定性。颗粒有机碳主要来源于新鲜枯落物的输入,与新鲜植物残体的分解速度有关[15]。在 A 和 B 区域赤泥堆场无植物生长,在 C 区域赤泥堆场也仅由少量植物生长。因此,随着堆存时间的增加,尽管赤泥颗粒有机碳含量逐渐增加,颗粒有机碳分配比例变化并不明显。

土壤有机碳库分为周转时间较短的活性碳库和周转时间较长的稳定碳库,土壤有机碳库的变化主要表现为活性有机碳库的变化。轻组有机碳和颗粒有机碳代表了土壤有机碳中的非保护性组分,其活性较强,而重组有机碳属于土壤稳定碳库[21]。赤泥团聚体中轻组有机碳分配比例极低,以重组有机碳为主,这表明研究区域赤泥团聚体有机碳较为稳定。随着堆存时间的增加,赤泥轻组有机碳和颗粒有机碳分配比例基本保持不变,表明赤泥有机碳库变化较小,赤泥保持有机碳能力较强。

4.2　自然风化过程对赤泥团聚体内颗粒有机碳的影响

土壤团聚体内颗粒有机碳对于微团聚体形成和稳定,以及微团聚体对有机碳储备和稳定具有重要作用。Six 等[33]研究表明,土壤微团聚体保护的颗粒有机碳能够形成一个有机碳库,对于外界生态系统的变化较为敏感,是描述土壤有机碳储备的指标。

随着堆存时间的增加,赤泥团聚体内游离颗粒有机碳含量显著增加,这表明自然风化过程促进赤泥团聚体内游离颗粒有机碳含量的增加。同时,赤泥团聚体游离颗粒有机碳(fPOM)含量随粒径的减小呈现下降趋势,在 2—1 mm 和 1—0.25 mm 粒级团聚体中含量最高。此研究结果与 Saha 等[34]等一致,认为土壤团聚体游离颗粒有机碳含量的比例依赖于土壤团聚体颗粒的大小,且土壤团聚体内游离颗粒有机碳含量主要积累于>1 mm 大团聚体中。在土壤中,游离颗粒有机碳含量主要取决于分解速度,以及凋落物的多少[35],微生物的活性可能更有利于土壤游离颗粒有机碳在土壤中的积累[36]。自然风化过程中,赤泥堆场原生植物极少,微生物的活性对于游离颗粒有机碳的积累作用可能更为明显。在 C 区域赤泥堆场出现少量草本植物的生长,植物根系的存在和叶片的凋落也影响着赤泥团聚体内游离颗粒有机碳的含量和分布。

土壤闭蓄态颗粒有机碳(oPOM)是有机碳中相对不稳定的组分,是土壤全碳变化的一个重要指标[37]。研究结果表明,赤泥团聚体闭蓄颗粒有机碳含量($oPOM_{<1.6}$+ $oPOM_{1.6—2.0}$)高于赤泥团聚体游离颗粒有机碳含量。Golchin 等[38]通过对澳大利亚五种自然土壤有机碳分析,发现包含在密度组分中的有机物质的分解程度的增加顺序为 fPOM<oPOM。自然风化过程中,各粒级闭蓄颗粒有机碳含量显著增加,表明自然风化过程有利于赤泥团聚体内闭蓄态颗粒有机碳的积累。同时,赤泥团聚体内闭蓄颗粒有机碳含量随着粒径减少呈下降趋势,这说明大团聚体中颗粒有机碳比微团聚体中颗粒有机碳更为稳定,可能受到大团聚体中微团聚体的保护作用。在团聚体形成过程中,大粒级团聚体周转时间长,而小粒级团聚体更为稳定,因此,赤泥团聚体中闭蓄颗粒有机碳的贡献率主要体现在大团聚体中。

随着堆存时间的增加,赤泥团聚体内矿物结合有机碳含量逐渐增加,在赤泥团聚体内颗粒有机碳组分中,矿物结合有机碳分配比例最高,这表明自然风化过程对赤泥团聚体内矿物结合有机碳分布特征具有一定影响,赤泥团聚体内颗粒有机碳逐渐趋于稳定。赤泥团聚体内矿物结合有机碳含量随着团聚体粒径减少而逐渐下降,这一结果符合土壤团聚体等级形成概念,微团聚体与粘粒在有机质和多价阳离子粘结条件下形成较大一级的团聚体,因此大团聚体中有机碳含量高于微团聚体[39]。矿物结合有机碳比闭蓄颗粒有机碳更为稳定,不易被微生物分解,因此在本研究中,赤泥团聚体内矿物结合有机碳分配比例最高。团聚体内矿物结合有机碳贡献率的变化取决于土壤母质,赤泥堆场在气候条件及微生物等外界因素作用下,理化性质发生了较大改变,因此其贡献率也出现了很大的变化。自然风化过程中,赤泥理化性质得到改良,微生物对活性有机碳的分解,使得赤泥团聚体内矿物结合有机碳含量显著增加,分配比例也呈上升趋势。本研究中赤泥团聚体内矿物结合有机碳($Mineral_{<0.05\ mm}$)的贡献率在微团聚体中比大团聚体中更为明显,这与一些土壤有机碳含量较低的农田土壤的相关研究结果类似,矿物结合有机碳($Mineral_{<0.05\ mm}$)多存在于<0.25 mm 团聚体中[33]。

自然风化过程不仅提高了赤泥总有机碳含量,也增加了赤泥团聚体水平中有机碳不同组分的含量,对赤泥团聚体各有机碳物理组分分配比例产生极大的影响。随着堆存时间的增加,赤泥活性有机碳库变化较小,且以稳定有机碳库为主,赤泥有机碳趋于稳定。自然风化过程改变了赤泥有机碳组分的结构、稳定和功能,影响了赤泥碳库的稳定,对于赤泥物理结构的改变和乡土植物的自然定植具有重要意义。

5 结论

(1)自然风化过程中,赤泥轻重组有机碳组分含量显著增加,重组有机碳分配比例均在 97%以上,以粗颗粒有机碳和矿物结合态颗粒有机碳为主,细颗粒有机碳含量最低;

(2)赤泥团聚体颗粒有机碳分配比例为 20%—30%,随着堆存时间的增加,赤泥团聚体颗粒有机碳分配比例呈现上升趋势;

(3)随着堆存时间的增加,赤泥团聚体内颗粒有机碳各组分含量逐渐升高。矿物结合有机碳分配比例最高,其次是闭蓄态颗粒有机碳,游离态颗粒有机碳分配比例最低。

参考文献(References):

[1] Pan X L, Yu H Y, Tu G F. Reduction of alkalinity in bauxite residue during Bayer digestion in high-ferrite diasporic bauxite. Hydrometallurgy, 2015, 151: 98-106.

[2] Santini T C, Kerr J L, Warren L A. Microbially-driven strategies for bioremediation of bauxite residue. Journal of Hazardous Materials, 2015, 293: 131-157.

[3] Liu W C, Chen X Q, Li W X, Yu Y F, Yan K. Environmental assessment, management and utilization of red mud in China. Journal of Cleaner Production, 2014, 84: 606-610.

[4] Xue S G, Zhu F, Kong X F, Wu C, Huang L, Huang N, Hartley W. A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (red mud). Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(2): 1120-1132.

[5] Kaur N, Phillips I, Fey M V. Amelioration of bauxite residue sand by intermittent additions of nitrogen fertiliser and leaching fractions: the effect on growth of kikuyu grass and fate of applied nutrients. Science of the Total Environment, 2016, 550: 362-371.

[6] Jones B E H, Haynes R J. Bauxite processing residue: a critical review of its formation, properties, storage, and revegetation. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011, 41(3): 271-315.

[7] Zhu F, Zhou J Y, Xue S G, Hartley W, Wu C, Guo Y. Aging of bauxite residue in association of regeneration: a comparison of methods to determine aggregate stability & erosion resistance. Ecological Engineering, 2016, 92: 47-54.
[8] Courtney R, Harrington T. Growth and nutrition of *Holcus lanatus* in bauxite residue amended with combinations of spent mushroom compost and gypsum. Land Degradation & Development, 2012, 23(2): 144-149.
[9] Jones B E H, Haynes R J, Phillips I R. Addition of an organic amendment and/or residue mud to bauxite residue sand in order to improve its properties as a growth medium. Journal of Environmental Management, 2012, 95(1): 29-38.
[10] Banning N C, Sawada Y, Phillips I R, Murphy D V. Amendment of bauxite residue sand can alleviate constraints to plant establishment and nutrient cycling capacity in a water-limited environment. Ecological Engineering, 2014, 62: 179-187.
[11] Bradshaw A. The use of natural processes in reclamation-advantages and difficulties. Landscape and Urban Planning, 2000, 51(2-4): 89-100.
[12] Young I W R, Naguit C, Halwas S J, Renault S, Markham J H. Natural revegetation of a boreal gold mine tailings pond. Restoration Ecology, 2013, 21(4): 498-505.
[13] Santini T C, Fey M V. Spontaneous vegetation encroachment upon bauxite residue (red mud) as an indicator and facilitator of in situ remediation processes. Environmental Science & Technology, 2013, 47(21): 12089-12096.
[14] Zhu F, Xue S G, Hartley W, Huang L, Wu C, Li X F. Novel predictors of soil genesis following natural weathering processes of bauxite residues. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(3): 2856-2863.
[15] 朱锋, 韩福松, 薛生国, 郭颖, 李萌, 廖嘉欣. 氧化铝赤泥堆场团聚体的分形特征. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1316-1323.
[16] Courtney R, Harrington T, Byrne K A. Indicators of soil formation in restored bauxite residues. Ecological Engineering, 2013, 58: 63-68.
[17] Gräfe M, Klauber C. Bauxite residue issues: IV. old obstacles and new pathways for *in situ* residue bioremediation. Hydrometallurgy, 2011, 108(1-2): 46-59.
[18] 吴敏, 刘淑娟, 叶莹莹, 张伟, 王克林, 陈洪松. 喀斯特地区坡耕地与退耕地土壤有机碳空间异质性及其影响因素. 生态学报, 2016, 36(6): 1619-1627.
[19] 雷利国, 江长胜, 郝庆菊. 缙云山土地利用方式对土壤轻组及颗粒态有机碳氮的影响. 环境科学, 2015, 36(7): 2669-2677.
[20] 陈茜, 梁成华, 杜立宇, 陈新之, 王峰. 不同施肥处理对设施土壤团聚体内颗粒有机碳含量的影响. 土壤, 2009, 41(2): 258-263.
[21] 张军科, 江长胜, 郝庆菊, 吴艳, 谢德体. 耕作方式对紫色水稻土轻组有机碳的影响. 生态学报, 2012, 32(14): 4379-4387.
[22] Roscoe R, Buurman P. Tillage effects on soil organic matter in density fractions of a Cerrado Oxisol. Soil and Tillage Research, 2003, 70(2): 107-119.
[23] 耿瑞霖, 郁红艳, 丁维新, 蔡祖聪. 有机无机肥长期施用对潮土团聚体及其有机碳含量的影响. 土壤, 2010, 42(6): 908-914.
[24] Cambardella C A, Elliott E T. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation sequence. Soil Science Society of America Journal, 1992, 56(3): 777-783.
[25] Golchin A, Oades J M, Skjemstad J O, Clarke P. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state ^{13}C Cp/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy. Australian Journal of Soil Research, 1994, 32(2): 285-309.
[26] Sheng H, Zhou P, Zhang Y Z, Kuzyakov Y, Zhou Q, Ge T D, Wang C H. Loss of labile organic carbon from subsoil due to land-use changes in subtropical China. Soil Biology and Biochemistry, 2015, 88: 148-157.
[27] Liu M Y, Chang Q R, Yang X Y. Soil carbon fractions under different land use types in the tablelands of the Loess Plateau. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2010, 16(6): 1418-1425.
[28] Tan Z, Lal R, Owens L, Izaurralde R C. Distribution of light and heavy fractions of soil organic carbon as related to land use and tillage practice. Soil and Tillage Research, 2007, 92(1-2): 53-59.
[29] 廖敏, 彭英, 陈义, 谢晓梅, 吴春艳, 唐旭, 刘玉学, 杨生茂. 长期不同施肥管理对稻田土壤有机碳库特征的影响. 水土保持学报, 2011, 25(6): 129-133, 138-138.
[30] Marín-Spiotta E, Gruley K E, Crawford J, Atkinson E E, Miesel J R, Greene S, Cardona-Correa C, Spencer R G M. Paradigm shifts in soil organic matter research affect interpretations of aquatic carbon cycling: transcending disciplinary and ecosystem boundaries. Biogeochemistry, 2014, 117(2-3): 279-297.
[31] Beguería S, Angulo-Martínez M, Gaspar L, Navas A. Detachment of soil organic carbon by rainfall splash: experimental assessment on three agricultural soils of Spain. Geoderma, 2015, 245-246: 21-30.
[32] 董洪芳, 于君宝, 管博. 黄河三角洲碱蓬湿地土壤有机碳及其组分分布特征. 环境科学, 2013, 34(1): 288-292.
[33] Six J, Elliott E T, Paustian K, Doran J W. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. Soil Science Society of America Journal, 1997, 62(5): 1367-1377.
[34] Saha D, Kukal S S, Sharma S. Land use impacts on SOC fractions and aggregate stability in Typic Ustochrepts of Northwest India. Plant & Soil, 2011, 339(1-2): 457-470.
[35] van Lützow M, Kögel-Knabner I, Ekschmitt K, Matzner E, Guggenberger G, Marschner B, Flessa H. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions-a review. European Journal of Soil Science, 2006, 57(4): 426-445.
[36] John B, Yamashita T, Ludwig B, Flessa H. Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use. Geoderma, 2005, 128(1-2): 63-79.
[37] Conant R T, Six J, Paustian K. Land use effects on soil carbon fractions in the southeastern United States. II. changes in soil carbon fractions along a forest to pasture chronosequence. Biology and Fertility of Soils, 2004, 40(3): 194-200.
[38] Golchin A, Oades J M, Skjemstad J O, Clarke P. Soil structure and carbon cycling. Australian Journal of Soil Research, 1994, 32(5): 1043-1068.
[39] Bronick C J, Lal R. Soil structure and management: a review. Geoderma, 2005, 124(1/2): 3-22.